

HOT MELT ADHESIVE COMPOSITION

Patent number: KR9304704
Publication date: 1993-06-03
Inventor: HWANG YONG-SU [KR]; MUN CHANG-MO [KR]; JONG JONG-KU [KR]
Applicant: TONG YANG NYLON CO LTD [KR]
Classification:
- **international:** C09J123/08
- **european:**
Application number: KR19890018727 19891216
Priority number(s): KR19890018727 19891216

Abstract of KR9304704

The hot melt adhesive compsn. is composed of (a) an ethylene vinyl acetate copolymer, (b) a modified epoxy resin, (c) an organic phosphoric acid ester of formula (I) [R1=R2=R3=C1-8 alkyl , (d) naphthenic oil, (e) a rosin ester, (f) a crystalline wax, and (g) a phenolic antioxidant. The modified epoxy resin is produced by reacting 50-70 wt.% bisphenol-A epoxy resin, 20-40 wt.% polybutadiene acrylonitrile copolymer and 5-15 wt.% bisphenol-A in the presence of an organic phosphine catalyst. The compsn. has an adhesion-durability at a high temp.

(19) 대한민국 특허청 (KR)
(12) 특허공보 (B1)

(51) Int. Cl. 5
C09J 123/08

(45) 공고일자 1993년 06월 03일
(11) 공고번호 특 1993-
(24) 등록일자 0004704

(21) 출원번호	특 1989-0018727	(65) 공개번호	특 1991-0012141
(22) 출원일자	1989년 12월 16일	(43) 공개일자	1991년 07월 30일
(73) 특허권자	동양나일론 주식회사 공정곤 서울특별시 중구 서소문동 21-1		
(72) 발명자	황영수 서울특별시 은평구 증산동 204-28 문창모 경기도 안양시 호계동 923-21 정종구 서울특별시 종구 회현동 1가 82-13		
(74) 대리인	김학제		
심사관: 강성균 (책자공보 제3284호)			

(54) 열용융형 접착제 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭] 열용융형 접착제 조성물 [발명의 상세한 설명] 본 발명은 영용융형 접착제 조성물, 좀 더 상세하게는, 주변온도의 상승에 따르는 접착력의 저하가 적고, 고온에서의 접착 내구성이 향상되었으며, 극심한 온도 변화 후에도 일정 수준의 접착력을 유지할 수 있는 열용융형 접착제 조성물에 관한 것이다.

용제형 접착제에 비하여 열용융형 접착제는 화재, 중독, 대기 오염의 문제가 없으며, 고화시간이 짧아서 기계화, 성량화 등이 가능하다는 장점으로 인하여 최근에 주목을 받고 있다.

종래의 영용융형 접착제는 에틸렌기 공중합체와 접착성 부여제, 악스, 산화방지제 등의 조성으로 제조되어 꼭공, 체본, 포장분야에 널리 사용되어 왔다.

그러나, 열용융형 접착제가 이러한 용도 이외에 부품의 조립과 같은 산업용으로도 그 수요가 증가하고 있는 바, 그 요구 특성은 더욱 엄격해지게 되었다.

즉, 상온에서의 접착력 향상은 물론, 고온에서도 일정수준의 접착력이 유지되며, 접착 내구성이 양호할 것 등이 요구되고 있다.

이러한 요구에 부응하기 위한 종래의 기술로는 고분자계 탄성체를 첨가하는 방법이 있으나, 용융시 흐름성이 불량하여 작업성이 저하되는 문제점을 안고 있다.

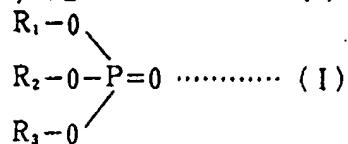
또한 고온에서의 접착력 향상을 위하여 연화점이 높은 악스, 접착성 부여제 등을 첨가하는 방법도 제안되었지만, 이 경우에도 작업성이 불량하기는 마찬가지이고, 고온에서의 내구성이 흡족할 만한 수준에 못미치고 있다.

따라서 본 발명자들은 상기한 문제점을 해결하여 고온에서의 접착력 변화를 최대한 억제하여, 목재뿐만 아니라 프라스틱을 비롯하여 세라믹 등 다양한 피착체에 대하여도 우수한 접착력을 구비하여 부품의 조립등 공업용으로 사용할 수 있는 열용융형 접착제에 관한 본 발명을 제안하게 되었다.

이하 본 발명의 구성 내용을 구체적으로 기술하고자 한다.

본 발명은 다음 (A) 내지 (G)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 열용융형 접착제 조성물에 관한 것이다.

(A) 에틸렌 초산비닐 공중합체(B) 변성 에폭시 수지(C) 일반식 (I)로 표시되는 유기 인산에스테르



(R_1 , R_2 , R_3 는 서로 같거나 다를 수 있는 것으로서, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 8인 알킬기가 파라 위치에 부가된 벤젠기등의 관능기)(D) 납사유(naphthenic oil)(E) 접착성 부여제(F) 결정성 왁스(G) 산화방지제에 텔렌 초산비닐 공중합체 접착제등의 다른 첨가물과의 상용성이 우수하고, 흐름성이 양호하여 열용융형 접착제의 기체로 널리 사용되고 있는데, 본 발명에 있어서는 그중 초산비닐의 함량이 10 내지 40%, 용융지수 15 내지 450인 것이 적당하다.

본 발명에 있어서, 변성 에폭시 수지는 고온에서의 접착력 및 접착 내구성을 향상에 기여하며, 에폭시 수지, 활성 카드복실기를 갖는 액상 고무 나가 알콜로부터 제조한다.

상기 변성 에폭시 수지의 제조방법을 구체적으로 기술하면, 비스페놀-A계 에폭시 수지중에서 에폭시 당량 170 내지 180 범위의 것을 50 내지 70중량%(1), 아크릴로니트릴 함량이 10 내지 26%인 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체중에서 카르복실기 함량 2.4 내지 3.0%, 분자량 3,000 내지 4,000 인 것 20 내지 40 중량%(2), 나가 일꼴로 비스페놀-A 5 내지 15중량%(3)의 세 성분을 유기 포스핀계 촉매하에서 반응시켜 제조한다.

이와 같이 제조된 변성 에폭시 수지는 에틸렌 초산비닐 공중합체 100중량부에 대하여 5 내지 25 중량부 투입하는데, 이 범위보다 적으면 투입 목적을 달성할 수 없고, 너무 많으면 작업성이 불량해지기 때문이다.

또 다른 성분의 하나인 유기 인산에스테르는 접착제의 열안정성 및 접착력의 향상을 위하여 첨가하며, 에틸렌 초산비닐 공중합체 100중량부에 대하여 5 내지 15중량부인 것이 좋다. 만일 이보다 적게 투입되면 첨가 목적을 달성할 수 없고, 과량이면 접착 내구성이 저하될 우려가 있다. 본 발명에 적합한 화합물로 트리크레실 포스페이트, 트리이소프로필 페닐 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 육틸디페닐 포스페이트 등이 있다.

본 발명에 있어 온도 변화에 대한 내성 향상 목적으로 투입하는 납사유는 납사계 탄화수소 함량이 40 내지 60%인 것을 에틸렌 초산비닐 공중합체 100중량부에 대하여 10 내지 50 중량부 첨가한다. 만일 이보다 과량 포함되면 고온 특성이 저하될 수 있다.

본 발명에 있어서, 접착성 부여제는 다른 첨가물과의 상용성이 우수하고, 용융점도가 높지 않으며, 브로킹을 일으키지 않아야 할뿐더러 접착제의 연화점을 요구 수준으로 유지할 수 있는 것이어야 하는데 적당한 것은 로진, 블오일 로진, 수소화 로진, 중합 로진 등과 변성 로진중에서 글리세롤 에스테르화 로진, 수화로진의 글리세롤 에스테르, 중합조진의 글리세롤 에스테르, 폴리텔렌, 페놀 변성 텔렌등이며, 연화점 60 내지 140°C의 범위인 것이 특히 적당하다.

상기 접착성 부여제는 에틸렌 초산비닐 공중합체 100중량부에 대하여 100 내지 200 중량부가 되도록 첨가하는 것이 좋은데, 적을 경우, 초기 접착력이 부족하고, 많을 경우에는 작업성이 불량하기 때문이다.

또한 본 발명에 있어서, 왁스는 경도 1 내지 120, 연화점 65 내지 120°C의 범위로, 미세 결정 왁스, 사술왁스 등이 적합하다. 이들 왁스의 첨가량은 에틸렌 초산비닐 공중합체 100중량부에 대하여 10 내지 50 중량부인 것이 적당하여, 이 범위 미만에서는, 가공성, 저온 특성이 불량하고, 많은 경우에는 접착력이 저하될 수 있다.

산화방지제는 일반적으로 열용융형 접착제가 용융 상태로 오래 경과하거나, 도포기내에서 일어날 수 있는 부분적 과열등으로 인한 특성의 저하를 방지하기 위하여 첨가하는 것으로서, 통상의 경우와 같이 에틸렌 초산비닐 공중합체

100중량부에 대하여 1 내지 5 중량부 범위로 하는 것이 좋고, 특정하자면, 분자구조상 입체적인 장애를 받거나, 유황 및 인을 함유하는 폐놀 또는 다관능성 폐놀계 화합물을 사용하는 것이 좋다.

한편, 본원의 열용융형 접착제를 제조하는 방법은 통상의 혼합 혼련 기술이 두루 적용 가능하다.

즉, 가열 가능한 2본 률, 3본 혼련률, 가열 가능한 밀폐형 용기가 부착된 고속 임펠레형 분산기, 밀폐형 니더, 고속 밀서, 연속식 혼련기 등을 사용하되, 필요에 따라 질소등의 불활성 기체 분위기에서 작업할 수 있다.

또한 원료의 투입 순서가 조성물의 균일성, 열안정성 등에 영향을 미칠 수 있는데, 융점이 낮은 성분부터 완전 용융시키고, 산화 방지제를 투입한 후, 온도를 상승시켜 융점이 높은 성분을 투입 혼합하는 일반적 방법이면 무방하다. 이 때의 온도 역시 첨가제의 종류에 따라 달라질 수 있겠지만, 130 내지 220°C의 범위이면 적당하다.

이하 실시예를 들어 본 발명의 목적 및 효과 즉, 광범위한 온도 조건하에서 우수한 접착력을 유지할 수 있다는 점을 더욱 명백히 하고자 하나, 본 발명의 기술 사상을 몇개의 특정예에만 한정할 수 없다는 전제를 밝혀둔다.

[실시예 1,2,3 비교 예 1,2] 우선 에폭시 당량 175인 비스페놀-A형 에폭시 수지 65 중량% 아크릴로니트릴 함량 18%이고 분자량이 3,500인 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체중에서 카르복실기 함량 2.4%인 것 25중량%, 비스페놀-A 10중량%를 트리페닐 포스핀 측면 존재하, 120°C에서 4,5시간 반응시켜 반고형의 형성 에폭시 수지를 얻는다.

상기의 변성 에폭시 수지를 포함하여 <표>에 기재한 조성에 의하여 약 180°C에서 연속식 혼련 장치로 소기의 접착제를 제조한 후, 155°C에서 피착제에 도포하여 시편을 제조하였다.(피착제 : 폴리에틸렌/폴리에틸렌)

각 실시예의 물성 측정 결과 역시 <표>에 기재하였으며, 측정 방법은 다음과 같다.

* 상온 접착력 : 23°C, 상대습도 65%에서 24시간 방치한 후 동일 조건에서 측정* 고온 접착력 : 50°C에서 48시간 방치 후 50°C에서 측정* 열충격후 접착력 ; -15°C에서 1시간, 50°C에서 1시간씩 열충격을 30회 반복한 후, 상온에서 측정* 접착 내구성 ; 45°C 박리강도와 동일하게 시편을 고정시키고, 1.5kg의 하중을 균일하게 가하면서 접착상태가 유지되는 시간을 분으로 표시(온도 50°C)

[표]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
조성(중량부)					
(A)	90	90	90	90	90
(B)	10	15	15	—	15
(C)	10	8.5	8.5	—	—
(D)	20	10	20	—	—
(E)	140	140	140	100	100
(F)	35	35	35	35	35
(G)	3	3	3	3	3
인장전단강도					
(kg/cm ²)					
상온 접착력	33.5	35.1	36.6	24.8	33.9
고온 접착력	30.9	28.3	29.1	0.8	23.4
열충격후 접착력	29.4	30.0	30.9	6.3	10.2
박리 강도					
(180°, kg/cm ²)					
상온 접착력	16.8	17.0	17.6	9.0	16.7
고온 접착력	8.9	8.0	7.8	0	4.1
열충격후 접착력	12.6	13.0	13.7	2.1	9.4
접착 내구성					
분	16	16	19	30초이하	16

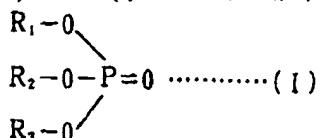
* (A) 초산 비닐 함량 28%, 용융지수 400인 에틸렌 초산비닐 공중합체 (EXXON Chemical사 제품 Escorene 40028) (B) 본원변성 에폭시 수지 (C) 트리크레설 포스페이트 (D) 납사계 탄화수소 함량 45%인 naphthenic oil (E) 접착성 부여제 ; 로진 에스테르제, 연화점 110°C (F) 왁스 ; 연화점 110°C의 폴리에틸렌 왁스 (G) 헌더드 폐놀 계 산화방지제

(57) 청구의 범위

청구항1

다음 (A) 내지 (G)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 열용-용형 접착제 조성물(A) 에틸렌 초산비닐 공중합체(B) 비스 폐놀-A계 에폭시 수지중에서 에폭시 당량 170 내지 180범위의 것을 50 내지 70 중량%(1), 아크릴로니트릴 함량이 10 내지 26%인 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체중에서 카르복실기 함량 2.4 내지 3.0% 분자량 3,000 내지 4,000인 것 20 내지 40중량%(2), 다가 암콜로 비스페놀-A 5 내지 15 중량%(3)의 세 성분을 유기 포스핀계 촉매하에서 반응시켜 수득한 변성에폭시 수지

(C) 일반식 (I)로 표시되는 유기 인산에스테르



(R₁, R₂, R₃는 서로 같거나 다를 수 있는 것으로서, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 8인 알킬기가 파라 위치에 부가된 벤젠기등의 관능기)(D) 납사유(naphthenic oil)(E) 접착성 부여제(F) 결정성 왁스(G) 산화방지제

청구항2

제1항에 있어서, 변성 에폭시 수지, 유기 인산 에스테르, 납사유는 에틸렌 초산비닐 공중합체에 대하여 각각 5 내지

25, 5 내지 15, 10 내지 50 중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 열용융형 접착제조성물.